

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 008 669
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 79102716.2

51

Int. Cl.³: C 11 D 3/42
D 06 L 3/12

22

Anmeldetag: 31.07.79

30

Priorität: 04.08.78 DE 2834224

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.03.80 Patentblatt 80/6

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL

71

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72

Erfinder: Martini, Thomas, Dr.
Am Schellberg 42
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

72

Erfinder: Hohfeld, Günter
Westerwaldstrasse 4
D-6200 Wiesbaden(DE)

72

Erfinder: Hitschfel, Gerhard
Panoramastrasse 29
D-6272 Niedernhausen/Taunus(DE)

72

Erfinder: Friedrich, Herbert, Dr.
Königsberger Strasse 17
D-6056 Heusenstamm(DE)

72

Erfinder: Frischkorn, Hans, Dr.
Martin-Wohmann-Strasse 3
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

54

Farbstabile Präparationen von Waschmittelaufhellern und Verfahren zu deren Herstellung.

57

Farbstabile Präparationen von Waschmittelauffhellern, die aus Stilben - 4,4'- bis -(2 - morpholino - 4-anilino - 1,3,5-triazinylamino) -2,2'- Na- disulfonat, Stilben - 4,4'- bis- (2-dihydroxyäthyl- amino - 4- anilino - 1,3,5-triazinylamino)- 2,2'-Na- disulfonat oder Bis - benzoxazolyl- thiophen -2,5 als optische Aufheller und 1 - 100 Gewicht % Polyvinylalkohol, bezogen auf das Gewicht des Aufhellers bestehen.

EP 0 008 669 A1

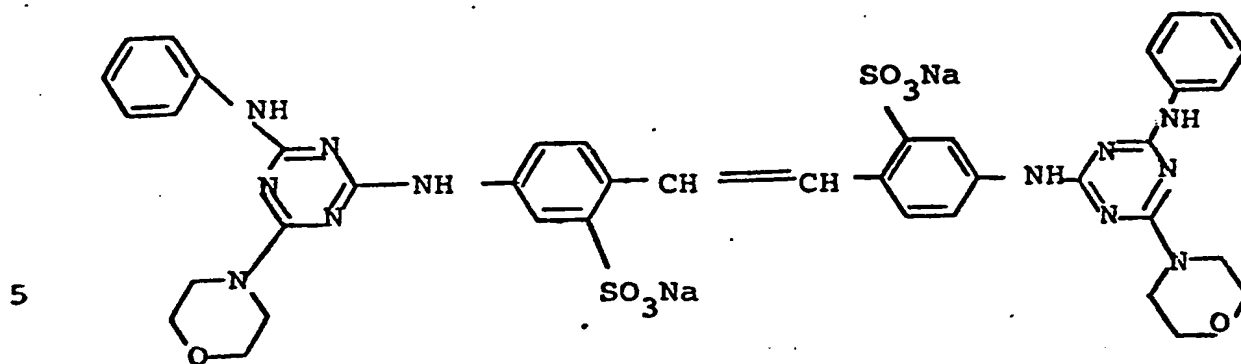
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 160

Dr.OT/Wa

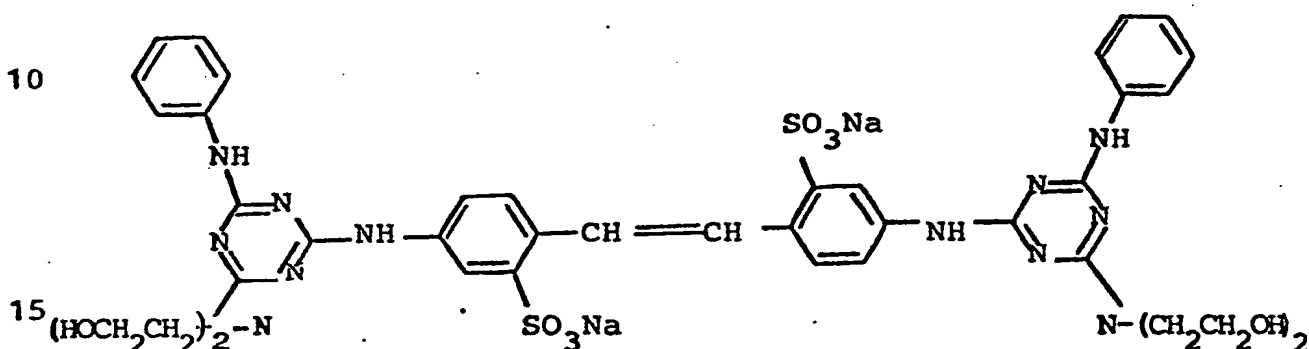
Farbstabile Präparationen von Waschmittelaufhellern und
5 Verfahren zu deren Herstellung

Es ist bekannt, daß bei bestimmten optischen Aufhellern insbesondere bei solchen aus der Reihe der Bis-triazinylstilben-di-sulfonate Vergrünungen auftreten, wenn sie Waschmitteln zugesetzt werden, die sekundäre
10 Alkansulfonate enthalten. Die Vergrünungen, die besonders bei hoher Luftfeuchtigkeit und längerem Lagern bei erhöhter Temperatur auftreten, sind aber unerwünscht, da die Waschmittelindustrie besonders bei Haushaltsmitteln auf einen rein weißen oder blauen Farbton Wert legt. Da
15 man auf der einen Seite auf die sekundären Alkansulfonate als Tensid nicht verzichten möchte und man auf der anderen Seite den günstigen Preis, das gute Ziehvermögen und den hohen Weißgrad der zur Vergrünung neigenden Waschmittelaufheller ausnützen will, stellt sich die Aufgabe,
20 diese Aufheller so zu modifizieren, daß eine Verfärbung von Waschpulvern, die derartige Aufheller enthalten, auch bei längerer feuchter Lagerung nicht auftritt.

Es wurde nun gefunden, daß man solche Verfärbungen ver-
25 hindern kann, wenn man die optischen Aufheller zuvor mit Polyvinylalkohol behandelt. Gegenstand der Erfindung sind somit farbstabile Präparationen von Waschmittelaufhellern, die aus einem oder mehreren optischen Aufhellern der Formel

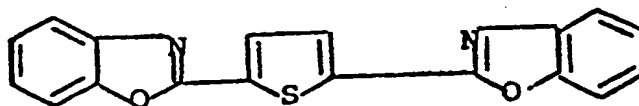


(I)



(II) oder

20



25

(III)

und 1 bis 100 Gew.-% Polyvinylalkohol, bezogen auf das Gewicht des Aufhellers, bestehen.

30 Als Polyvinylalkohol kommt sowohl voll - wie auch teil-
 verseifter Polyvinylalkohol in Frage. Der Verseifungs-
 grad liegt zwischen ca. 60 und 100 %, vorzugsweise
 zwischen 80 und 100 %. Der mittlere Polymerisations-
 grad des Polyvinylalkohols beträgt 300 bis 10 000, vor-
 35 zugsweise 450 bis 5500. Außer Homo-Polyvinylalkohol können

auch Mischpolymerisate verwendet werden wie beispielsweise Acrylamidcopolymere, Estercopolymere, Copolymere mit Allylderivaten oder auch modifizierte Polyvinylalkohole bzw. mit Äthylenglykol gepfropfte Polyvinylalkohole. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Präparationen geschieht in der Weise, daß man den optischen Aufheller in der erforderlichen Menge in einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol fein verrührt und das Gemisch anschließend trocknet. Der dabei anfallende Trockenkuchen wird dann pulverisiert. Nach einer bevorzugten Verfahrensweise wird die Aufhellerpräparation nach bekannten Methoden in einer Sprühanlage getrocknet, beispielsweise bei Sprüheingangstemperaturen von 150 bis 350°C, vorzugsweise 200 bis 220°C.

15

Die oben beschriebene Art der Präparierung eignet sich im Prinzip für alle optischen Aufheller, die in Waschpulvern mit einem Gehalt an sekundären Alkansulfonat einen Farbumschlag erleiden. Wegen ihrer praktischen Bedeutung kommen im wesentlichen die drei eingangs aufgeführten Aufheller in Frage. Diese können als 100 % reine Wirksubstanz vorliegen, in der Praxis wird man aber meistens von der Handelsware ausgehen, die nur ca. 70 Gew.-% Wirksubstanz enthält. Der Rest sind Stellmittel wie Natrium-carbonat, -chlorid, -sulfat und geringe Mengen Polyäthylenglykole.

Das Verhältnis von Polyvinylalkohol zu Aufheller, entweder in seiner reinen Form oder als Handelsware, soll nicht unter 1 Gew.-% liegen, bezogen auf den Aufheller, vorzugsweise nicht unter 5 Gew.-%. Die Verhinderung des Farbumschlags nimmt mit steigendem Gehalt an Polyvinylalkohol zu, so daß eine obere Grenze eher durch wirtschaftliche Überlegungen zu ziehen ist. Erfahrungsgemäß bringt eine Menge von über 200 Gew.-% Polyvinylalkohol keine wesentliche Verbesserung mehr. Im allgemeinen werden 10-50 Gew.-% Polyvinylalkohol

bezogen auf den Aufheller ausreichen. Wichtig für die erfindungsgemäßen Aufhellerpräparationen ist es, den Polyvinylalkohol als wäßrige Lösung oder in angelöster Form mit dem Aufheller zusammen zu bringen. Trocken hergestellte Mischungen dagegen zeigen nur einen wenig ausgeprägten Effekt.

Der Verfärbungs- bzw. Vergrünungseffekt zeigt sich besonders deutlich bei Waschmittelpulvern, die als Anionentenside Alkansulfonate, ganz besonders sek. Alkansulfonate enthalten. Unter diesem Begriff sind auch Mischungen aus mono und polyfunktionellen sek. Alkansulfonaten etwa in Form ihrer Na-Salze zu verstehen. Die sek. Alkansulfonate besitzen zwischen 10 und 30 C-Atome. Entsprechend den technischen Anforderungen kann der Gehalt an Alkansulfonaten im Waschmittelpulver dabei zwischen 0 und 30 % liegen. Die sek. Alkansulfonate können auch im Gemisch mit anderen Tensiden, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonaten oder auch nichtionischen Tensiden, eingesetzt werden. Der Gehalt an Alkylbenzolsulfonat, z. B. Na-Dodecylbenzolsulfonat bzw. nichtionischem Tensid, z.B. ein 8-fach oxäthylierter C_{12} - C_{15} -Alkohol, kann dabei zwischen 0 und 100 % betragen.

Die so hergestellten Aufhellerpräparationen werden dem Waschpulver in den hierfür in der Praxis üblichen Mengen zugemischt. Üblicherweise enthalten Waschpulver 0,1 bis 0,5 Gew.-% an optischen Aufhellern. Die sonstige Zusammensetzung des Waschpulvers ist dem Fachmann weitgehend bekannt.

Beispiel 1:

Zu 25 ml einer 4 %igen wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkohols mit einem mittleren Polymerisationsgrad (P) von 530 und einem Verseifungsgrad von 88 % werden 10 g eines Aufhellers der Formel I in handelsüblicher Einstellung (ca. 70 %ig, Rest NaCl) gegeben. Die Mischung wird bei 50°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend pulverisiert. Das Produkt zeigt keine Farbveränderung und enthält 10 Teile des Aufhellers und 1 Teil Polyvinylalkohol.

0,11 g dieser Präparation werden eingerührt in 20 g einer wäßrigen Slurry aus 60 % sek. Alkansulfonat mit einer C-Kettenverteilung von C₁₃ bis C₁₈ und 40 % Wasser. Die Farbe dieses Gemisches bleibt auch nach 14 Tagen unverändert weiß. Hält man dagegen ein Gemisch aus 20 g der erwähnten Slurry und 0,1 g des oben erwähnten Aufhellers in seiner unbehandelten Form 30 - 40 Stunden bei Raumtemperatur, so hat sich das ursprünglich rein weiße Produkt grün gefärbt.

Präpariert man 10 Teile des oben erwähnten Aufhellers nur mit 0,1 Teilen Polyvinylalkohol und arbeitet diese Präparation in die obige Alkansulfonat-Slurry ein, so tritt nach 40 Stunden eine leichte Vergrünung auf, die aber wesentlich geringer ist als bei der unbehandelten Probe.

Beispiel 2:

1 Gew.-Teil eines Aufhellers der Formel I in handelsüblicher Einstellung mit einem Wirksubstanzgehalt von ca. 70 % wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 178 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol (P 530, Verseifungsgrad 88 %) behandelt. 0,278 g dieser Präparation werden in 20 g einer 60 %igen wäßrigen Slurry eines sek. Alkansulfonats (C₁₃-C₁₈) eingerührt. Auch nach 14 Tagen konnte

keine farbliche Veränderung beobachtet werden, während eine Vergleichsprobe mit dem unbehandelten Aufheller bereits nach 40 Stunden intensiv vergrünt.

5 Beispiel 3:

22 g einer Mischung aus

- 40 Gew. Teilen Pentannatriumtriphosphat
- 20 Gew. Teilen Natriumperborat-tetrahydrat
- 10 14 Gew. Teilen Natriumsulfat
- 6 Gew. Teilen Natriummetasilikat $\cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
- 2 Gew. Teilen Magnesiumsilikat
- 3 Gew. Teilen Carboxymethylcellulose
- 3 Gew. Teilen Fettalkohol (C_{16} - C_{18})

- 15 werden mit 15 ml Wasser versetzt und in diese Slurry
werden 3 g sek. Alkansulfonat (60 %ig) und 0,22 g
einer Aufhellerpräparation eingearbeitet, die man analog
zu Beispiel 1 erhält durch Präparation von 10 Teilen
20 des Aufhellers der Formel I in handelsüblicher Einstellung
(ca. 70 %ig) und 1 Teil Polyvinylalkohol. Nach 4 Tagen
bei 50°C im Trockenschrank ist die Probe unverändert
weiß. Enthält diese Slurry dagegen den Aufheller in
seiner unpräparierten Form, so tritt nach 3-4 Tagen
25 bei 50°C eine grüne Färbung auf.

- Bei dieser Trocknung fällt ein Pulver an, das zu Preß-
lingen geformt und weitere 6 Wochen gelagert wird. Eine
anschließende Bestimmung des Weißgrads ergab einen Wert
30 von 104 (Berger) bei der Probe mit dem präparierten
und von 93 bei dem unpräparierten Aufheller. Zu nahezu
gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn beide Preßlinge
in einer Klimakammer bei 22°C und 65 % relativer Luft-
feuchte gelagert werden.

35

Ein Teil des Pulvers wurde außerdem 7 Wochen bei 20 -
25°C in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre aufbewahrt.
Es trat keine Veränderung des Farbtons auf bei Verwendung

des präparierten Aufhellers. Bei der Probe mit dem unpräparierten Aufheller dagegen verstärkte sich der grüne Farbton.

5 Beispiel 4:

10 g des Aufhellers I in handelsüblicher Einstellung (70 %ig) werden in je 25 ml einer 8 %igen wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung gegeben, getrocknet und pulverisiert.

10 0,13 g dieser Präparation werden zusammen mit 3 g sek. Alkansulfonat (30 %ig) in eine Slurry gegeben auf 22 g eines handelsüblichen aufhellerfreien Waschmittels und 15 ml Wasser. Für die Präparation des Aufhellers wurden folgende PVA-Typen verwendet:

15	Verseifungsgrad in %	mittlerer Polymersidationsgrad
	88	1 000
	98	1 100
20	98	1 600
	88	1 720
	92	2 000
	99	2 000
	88	2 100
25	88	2 600
	98	4 600
	100	5 100

30 Weiterhin wurde ein durch Aufpfropfen mit 15 - 20 % Äthylenglykol modifizierter Polyvinylalkohol mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 460 eingesetzt.

35 Die so hergestellte Waschpulver-Slurry wurde bei 50°C 3 Tage im Trockenschrank gelagert. Keine der Proben mit dem präparierten Aufheller vergrünte, während eine Vergleichsprobe mit 0,1 g des unbehandelten Aufhellers nach 48 Stunden intensiv vergrünt.

Beispiel 5:

Wie in Beispiel 4 beschrieben werden 14 g eines handels-
üblichen Waschmittel-Aufhellers der Formel II (ca. 50 %ig)
5 in 25 ml einer 8 %igen PVA-Lösung (P = 530, Verseifungs-
grad 88 %) eingerührt, getrocknet und pulverisiert. Das so
hergestellte Produkt enthält 14 Teile Aufheller und
2 Teile PVA. 0,17 g dieser Präparation werden in 3 g sek.
Alkansulfonat (60 %ig) eingerührt und die Mischung einer
10 Slurry aus 22 g eines handelsüblichen Waschmittels ohne
Aufheller und 15 ml Wasser hinzugefügt. Vergleichend dazu
wird eine Waschmittelprobe mit 0,14 g unbehandeltem
Aufheller der Formel II und 3 g sek. Alkansulfonat
(60 %ig) versetzt und beide Proben bei 50°C im Trocken-
15 schrank während 3 Tage aufbewahrt. Die Vergleichsprobe
zeigt eine leichte Vergrünung, während die Testprobe ihren
ursprünglich weißen Aspekt beibehält.

Beispiel 6:

20 Wie bei Beispiel 4 beschrieben, werden 7,0 g eines handels-
üblichen Aufhellers der Formel III (100 % WS) in 25 ml
einer 8 %igen PVA-Lösung (P = 530, Verseifungsgrad 88 %)
eingerührt, getrocknet und pulverisiert. Das so herge-
25 stellte Produkt enthält neben 7 Teilen des Aufhellers 2
Teile Polyvinylalkohol. Davon werden 0,084 g in 3 g sek.
Alkansulfonat (60 %) eingerührt (C-Kettenverteilung
C₁₄-C₁₈) und diese Mischung einer Slurry aus 22 g eines
handelsüblichen Waschpulvers ohne Aufheller und 15 ml
30 H₂O zugegeben. Eine Vergleichsprobe unter Verwendung von
0,07 g des gleichen Aufhellers (jedoch ohne Präparierung
mit Polyvinylalkohol) wird hergestellt und beide Proben
im Trockenschrank bei 50°C 3 Tage aufbewahrt. Dabei ist
eine leichte Vergrünung der Vergleichsprobe zu beobachten,
35 während die Testprobe ihren ursprünglich weißen Aspekt
beibehält.

Beispiel 7:

- 9 -

Eine Mischung aus 350 g eines handelsüblichen Aufhellers der Formel I in seiner weißen bis pastellfarbenen Modifikation (70 %) mit einer Lösung von 135 g PVA (P = 520, Verseifungsgrad 80 %) in 800 ml Wasser wird in einer Sprühtrocknungsanlage mit einer Sprühturm-Eingangstemperatur von 210 - 215°C, einer Luftaustrittstemperatur von 110 - 115°C und einem Luftdruck von 4 bar Überdruck versprüht, wobei die Düsengeschwindigkeit ca. 32 000 U/Minute beträgt. Das versprühte trockene Produkt ist ein weißes bis pastellfarbenedes Pulver, das ca. 28 % PVA enthält.

110 g des so präparierten Aufhellers werden einer Waschpulverslurry folgender Zusammensetzung zugemischt:

15

	Wasser	14078 g
	Carboxymethylcellulose	344 g
	NaHCO ₃	279 g
	Sek. Alkansulfonat	3600 g
20	Wasserglas 40°Bé	4236 g
	Pentannatriumtriphosphat	12 088 g
	Natriumsulfat	3109 g

Die Slurry wird mit einer Heißsprühanlage für Gegenstrom mit einer Lufteingangstemperatur von 320°C und einer Luftausgangstemperatur von 95°C über eine Einstoffdüse ($\varnothing = 3.5$ mm) und einem Pumpenenddruck von 70 bar Überdruck versprüht. Das so anfallende weiße Pulver wird auf einen Gesamtwassergehalt von 30 % gebracht und bei 50°C im Trockenschrank gelagert.

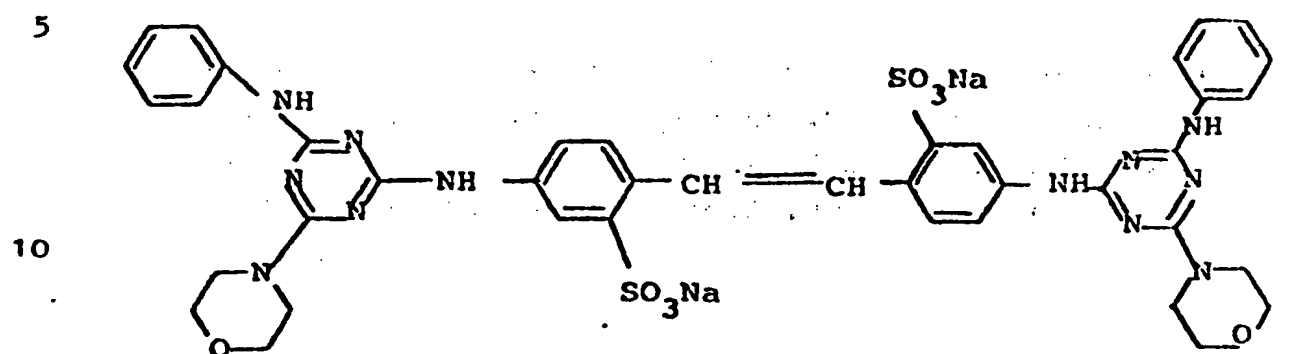
Während eine Vergleichsprobe, gesprüht unter Verwendung von 80 g des unbehandelten Aufhellers der Formel I (WS 70 %) nach 24 Stunden unter gleichen Bedingungen eine eindeutige Grünfärbung aufweist, bleibt das Waschmittelpulver, das den präparierten Aufheller enthält, rein weiß.

Beispiel 8:

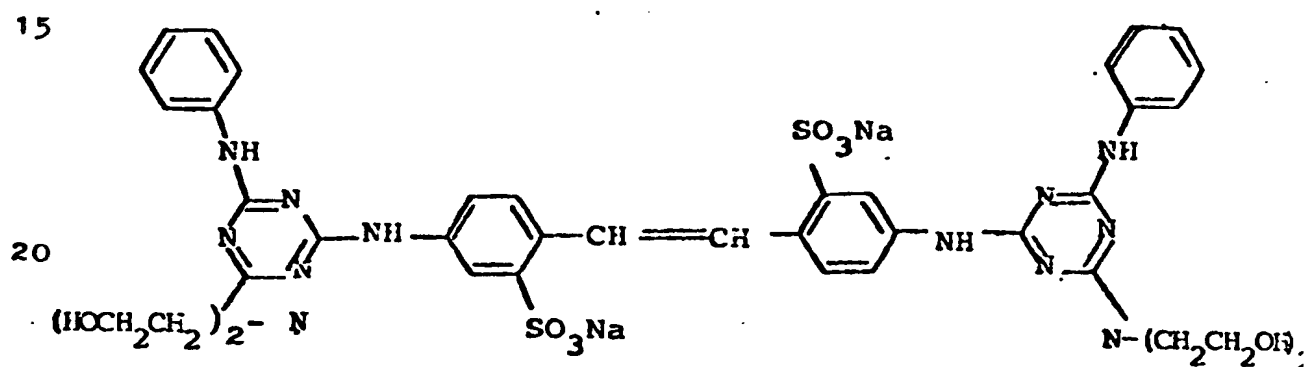
0,13 g einer Mischung aus 1,7 g des Aufhellers der Formel II, präpariert gemäß Beispiel 5, 0,84 g des
5 Aufhellers der Formel III, präpariert gemäß Beispiel 6 und 1,3 g des Aufhellers der Formel I, präpariert gemäß Beispiel 4 unter Verwendung eines Polyvinylalkohols mit dem Verseifungsgrad 99 % und einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 2000$ werden, wie in Beispiel 4
10 beschrieben, zusammen mit 3 g sek. Alkansulfonat (60 %ig) in ein aufhellerfreies Waschpulver gegeben, dem vorher 15 ml Wasser zugesetzt wurde. Die Mischung wurde drei Tage bei 50°C gelagert. Eine Vergrünung konnte dabei nicht beobachtet werden.

PATENTANSPRÜCHE:

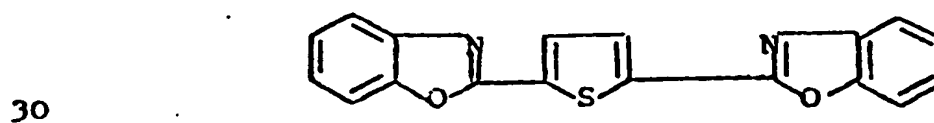
1. Farbstabile Präparationen von Waschmittelaufhellern, die aus einem oder mehreren optischen Aufhellern der Formeln



(I)



(II) oder



(III)

und 1 bis 100 Gew.% Polyvinylalkohol, bezogen auf das Gewicht des Aufhellers bestehen.

2. Präparationen nach Anspruch 1 enthaltend 10 - 50
5 Gew.% Polyvinylalkohol bezogen auf optischen Aufheller.
3. Verfahren zur Herstellung der Präparationen nach
Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
10 die Aufheller mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinyl-
alkohol vermischt, trocknet und pulverisiert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0008669

Nummer der Anmeldung

EP 79 102 716.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>AT - B - 318 531 (BAYER)</u> * Anspruch 1; Seite 6, Zeilen 8 bis 10 * --	1	C 11 D 3/42 D 06 L 3/12
	<u>AU - B - 36 973/71 (PUREX CORP.)</u> * Ansprüche 1, 6 bis 8 * --	1	
A	<u>DE - A1 - 2 351 430 (STERLING DRUG)</u> * ganzes Dokument * ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 11 D 3/00 D 06 L 3/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	31-10-1979	SCHULTZE	